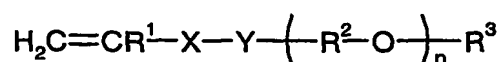


## Polyalkylenoxidgruppen und quartäre Stickstoffatome enthaltende Copolymere

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Copolymere, die

(A) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Polyalkylenoxidmonomers der allgemeinen Formel I



10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -CH<sub>2</sub>- oder -CO-, wenn Y für -O- steht;

15

-CO-, wenn Y für -NH- steht;

Y -O- oder -NH-;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können und die blockweise oder statistisch angeordnet sein können;

20

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

n eine ganze Zahl von 3 bis 50,

(B) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines quaternisierten stickstoffhaltigen monoethylenisch ungesättigten Monomers,

25

(C) 0 bis 39 Gew.-% anionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere und

(D) 0 bis 30 Gew.-% anderer nichtionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere

30

einpolymerisiert enthalten und ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2 000 bis 100 000 aufweisen.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Copolymere als Dispergiermittel für Tonmineralien.

35

Beim Waschprozeß unterscheidet man zwischen Primär- und Sekundärwaschwirkung. Unter Primärwaschwirkung versteht man die eigentliche Schmutzentfernung vom textilen Waschgut. Unter Sekundärwaschwirkung wird die Verhinderung der Effekte verstanden, die durch Wiederablagerung des abgelösten Schmutzes aus der Waschflotte auf das Gewebe zustande kommen. Die Textilien vergrauen zunehmend von Wasch-

40

gang zu Waschgang, wobei dieser schleichende Vergrauungsprozeß kaum rückgängig gemacht werden kann. Um Textilien aus Baumwolle vor Vergrauung zu schützen, werden dem Waschmittel häufig Natriumsalze der Carboxymethylcellulose (CMC) zugesetzt. Auch Polyacrylsäuren und Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere wirken vergrauungsinhibierend. Die Wirkung der genannten Polymere ist jedoch bei tonhaltigem Schmutz nicht zufriedenstellend.

10 In der WO-A-93/22358 werden Verdickungs- und Dispergiermittel für kosmetische Zubereitungen beschrieben, die auf Copolymeren aus mindestens 50 Gew.-% eines anionischen Monomers, wie Acrylsäure, und bis zu 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung basieren. Die Copolymere können als weiteres Comonomer einen (Meth)Acrylsäureester enthalten, wobei auch (Meth)Acrylsäureester von mit Alkylenoxid umgesetzten Alkoholen als mögliche Comonomere genannt werden. Explizit offenbart werden jedoch nur Copolymere, die Stearylmetacrylat als Comonomer enthalten und dieses auch nur in Mengen von maximal 2,4 Gew.-%.

20 Aus der WO-A-00/39176 ist die Verwendung von Copolymerisaten von anionischen, kationischen und nichtionischen Monomeren als Verdickungsmittel bzw. Rheologieverbesserer für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannt. (Meth)Acrylsäureester von alkoxylierten Alkoholen werden zwar als mögliche nichtionische Comonomere aufgeführt, es wird jedoch darauf hingewiesen, daß sie nur in geringen Mengen enthalten sein dürfen, da sonst die Glasstemperatur der Copolymere erniedrigt wird.

25 Weiterhin werden in der WO-A-01/05874 zwitterionische Polyamine beschrieben, die durch Alkoxylierung von Polyaminen sowie anschließende Quaternisierung und Sulfatierung erhalten werden und sich zur Entfernung von tonhaltigem Schmutz aus Textilien eignen.

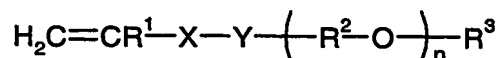
30 Schließlich sind auch aus der DE-A-100 62 355 Copolymere aus anionischen, kationischen und wasserunlöslichen nichtionischen Monomeren zur Oberflächenbehandlung bekannt. Dementsprechend weisen die genannten nichtionischen Monomere keine Alkylenoxidblöcke auf, und ihr Anteil an den Copolymeren beträgt höchstens 16 Gew.-%.

35 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, polymere Waschmitteladditive zur Verfügung zu stellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen, vor allem verbesserte Primär- und Sekundärwaschwirkung aufweisen und sich leicht und stabil in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten lassen.

40 Demgemäß wurden Copolymere gefunden, die

## 3

- (A) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Polyalkylenoxidmonomers der allgemeinen Formel I



I

5

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -CH<sub>2</sub>- oder -CO-, wenn Y für -O- steht;

-CO-, wenn Y für -NH- steht;

10

Y -O- oder -NH-;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können und die blockweise oder statistisch angeordnet sein können;

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

15

n eine ganze Zahl von 3 bis 50,

- (B) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines quaternisierten stickstoffhaltigen monoethylenisch ungesättigten Monomers,

- 20 (C) 0 bis 39 Gew.-% anionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere und

- (D) 0 bis 30 Gew.-% anderer nichtionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere

- 25 einpolymerisiert enthalten und ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2 000 bis 100 000 aufweisen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Copolymere enthalten als einpolymerisierte Komponente (A) monoethylenisch ungesättigte Polyalkylenoxidmonomere der Formel I, in der  
30 die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -CO- oder -CH<sub>2</sub>-;

Y -O-;

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

35

R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene blockweise oder statistisch angeordnete lineare oder verzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste, bevorzugt Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder Mischungen davon, besonders bevorzugt Ethylen;

R<sup>3</sup> Methyl;

n eine ganze Zahl von 5 bis 30.

40

Bei den Monomeren (A) handelt es sich entsprechend Formel I beispielsweise um:

- Umsetzungsprodukte von (Meth)Acrylsäure mit Polyalkylenglykolen, die nicht endgruppenverschlossen, einseitig durch Alkylreste endgruppenverschlossen, einseitig aminiert oder einseitig durch Alkylreste endgruppenverschlossen und einseitig aminiert sind;
- Allylether von Polyalkylenglykolen, die nicht endgruppenverschlossen oder einseitig durch Alkyl-, Phenyl- oder Alkylphenylreste endgruppenverschlossen sind.

Bevorzugte Monomere (A) sind die (Meth)Acrylate und die Allylether, wobei die Acrylate und vor allem die Methacrylate besonders bevorzugt sind.

Als besonders geeignete Beispiele für die Monomere (A) seien genannt:

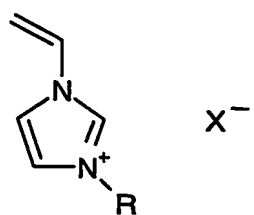
- Methylpolyethylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Methylpolypropylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Methylpolybutylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Methylpoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Ethylpolyethylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Ethylpolypropylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, Ethylpolybutylenglykol(meth)acrylat und -(meth)acrylamid und Ethylpoly(propylen-oxid-co-ethylen-oxid)(meth)acrylat und -(meth)acrylamid, mit jeweils 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 30 und besonders bevorzugt 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten, wobei Methylpolyethylenglykolacrylat bevorzugt und Methylpolyethylenglykolmethacrylat besonders bevorzugt ist;
- Ethylenglykolallylether und Methylethylenglykolallylether, Propylenglykolallylether und Methylpropylenglykolallylether mit jeweils 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 30 und besonders bevorzugt 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

Der Anteil der Monomere (A) an den erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt 60 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 90 Gew.-%.

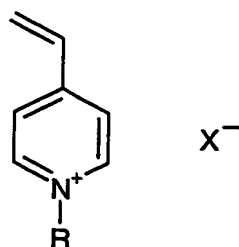
Für die erfindungsgemäßen Copolymere besonders geeignete Monomere (B) sind die Quaternisierungsprodukte von 1-Vinylimidazolen, von Vinylpyridinen, von (Meth)Acrylsäureestern mit Aminoalkoholen, insbesondere N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkoholen, von aminogruppenhaltigen (Meth)Acrylamiden, insbesondere N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamiden von (Meth)Acrylsäure, und von Diallylalkylaminen, insbesondere Diallyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminen.

## 5

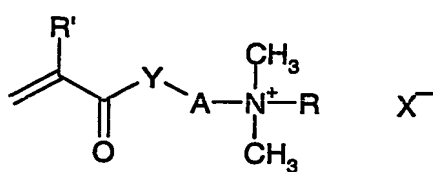
Ganz besonders geeignete Monomere (B) weisen die allgemeinen Formel IIa bis IId auf:



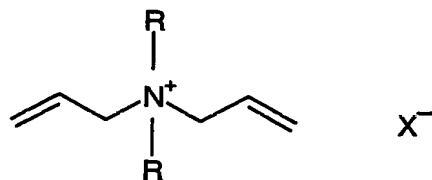
11a



11b



11c



iid

5

**Die Variablen in diesen Formeln haben folgende Bedeutung:**

- R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Benzyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Benzyl;  
R' Wasserstoff oder Methyl;  
Y -O- oder -NH-;  
A C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, insbesondere 1,2-Ethylen, 1,3- und 1,2-Propylen oder 1,4-Butylen;  
X- Halogenid, wie Iodid und bevorzugt Chlorid oder Bromid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfat, vorzugsweise Methylsulfat oder Ethylsulfat, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat, vorzugsweise Methylsulfonat oder Ethylsulfonat, und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonat.

Im einzelnen seien als Beispiele für besonders bevorzugte Monomere (B) genannt:

- 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat, 3-Ethyl-1-vinylimidazoliummethysulfat, 3-Ethyl-1-vinylimidazoliumchlorid und 3-Benzyl-1-vinylimidazoliumchlorid;
- 1-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid, 1-Methyl-4-vinylpyridiniummethysulfat und 1-Benzyl-4-vinylpyridiniumchlorid;
- Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Methacrylamidoethyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylammoniummethylacrylatchlorid und -methysulfat, Trimethylammoniummethyilmethacrylatchlorid und -methysulfat, Dimethylethylammoniummethylacrylatethylsulfat, Dimethylethylammoniummethyilmethacrylatethylsulfat,

Trimethylammoniumpropylacrylatchlorid und -methylsulfat und Trimethylammoniumpropylmethacrylatchlorid und -methylsulfat;

- Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid.

5

Ganz besonders bevorzugte Monomere (B) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylammoniummethylemethacrylatchlorid, Dimethylethylammoniummethylemethacrylathylsulfat und Dimethyldiallylammoniumchlorid.

10

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, Monomer (B).

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis (A) zu (B)  $\geq 2 : 1$ .

15

Als optionale Komponente (C) können die erfindungsgemäßen Copolymere anionische monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten.

Geeignete Monomere (C) sind beispielsweise:

20

- $\alpha,\beta$ -ungesättigte Monocarbonsäuren, die vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und Vinyl-essigsäure, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind;

25

- ungesättigte Dicarbonsäuren, die vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Itaconsäure und Maleinsäure, deren Anhydride, wie Maleinsäureanhydrid;

30

- ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Methacrylsulfonsäure, m- und p-Styrolsulfonsäure, (Meth)Acrylamidomethansulfonsäure, (Meth)Acrylamidoethansulfonsäure, (Meth)Acrylamidopropansulfonsäure, 2-(Meth)Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-butansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxypropansulfonsäure, Methansulfonsäureacrylat, Ethansulfonsäureacrylat, Propansulfonsäureacrylat, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure und 1-Allyloxy-2-hydroxypropansulfonsäure;

35

- ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren, wie Vinylphosphonsäure und m- und p-Styrolphosphonsäure;

40

- saure Phosphatester von  $C_2$ - $C_4$ -Alkylenglykolmono(meth)acrylaten und Poly( $C_2$ - $C_4$ -alkylen)glykolmono(meth)acrylaten, wie Ethylenglykolmono(meth)acrylat, Pro-

pylenglykolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylaten und Polypropylenglykolmono(meth)acrylaten.

Die anionischen Monomere (C) können als freie Säuren oder in Salzform, vor allem als Alkalimetall- und Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumsalze vorliegen, wobei als Salze die Natriumsalze bevorzugt sind.

Bevorzugte Monomere (C) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Vinylsulfonsäure, 2-(Meth)Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Vinylphosphonsäure, wobei Acrylsäure, Methacrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure besonders bevorzugt sind.

Der Anteil der Monomere (C) an den erfindungsgemäßen Polymeren kann bis zu 39 Gew.-%, bevorzugt von 3 bis 30 Gew.-%, betragen.

Sind die Monomere (C) in den erfindungsgemäßen Polymeren enthalten, so liegt das Gewichtsverhältnis von (A) zu (C) vorzugsweise bei  $\geq 2 : 1$ .

Als optionale Komponente (D) können die erfindungsgemäßen Copolymere weitere nichtionische monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten.

Geeignete Monomere (D) sind beispielsweise:

- Ester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoholen, sowie Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit zweiwertigen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cetyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Hydroxybutyl(meth)acrylat;
- Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, vor allem Acrylsäure und Methacrylsäure, mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylaminen und Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminen, wie N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid, N-tert.-Octyl(meth)acrylamid und N-Undecyl(meth)acrylamid, sowie (Meth)Acrylamid;

- Vinylester von gesättigten C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat und Vinyllaurat;
- 5 - Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylether, insbesondere Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alkylether, wie Vinylmethylether, Vineylethylether, Vinyl-n-propylether, Vinylisopropylether, Vinyl-n-butylether, Vinylisobutylether, Vinyl-2-ethylhexylether und Vinyloctadecylether;
- 10 - N-Vinylamide und N-Vinyllactame, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon und N-Vinylcaprolactam;
- aliphatische und aromatische Olefine, wie Ethylen, Propylen, C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>- $\alpha$ -Olefine, insbesondere C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>- $\alpha$ -Olefine, z.B. Butylen, Isobutylen, Diisobuten, Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, sowie auch Diolefine mit einer aktiven Doppelbindung, z.B. Butadien;
- 15 - ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

20 Bevorzugte Monomere (D) sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylmethylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

Sind die Monomere (D) in den erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten, so kann ihr Anteil bis zu 30 Gew.-%, betragen.

25

Die erfindungsgemäßen Copolymere haben ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 2 000 bis 100 000, bevorzugt von 3 000 bis 50 000 und besonders bevorzugt von 3 000 bis 25 000.

30 Die erfindungsgemäßen Copolymere können durch radikalische Polymerisation der Monomere (A) und (B) sowie gewünschtenfalls (C) und/oder (D) hergestellt werden.

Anstelle der quaternisierten Monomere (B) können auch die entsprechenden tertiären Amine eingesetzt werden. In diesem Fall führt man die Quaternisierung im Anschluß an die Polymerisation durch Umsetzung des erhaltenen Copolymers mit Alkylierungsmitteln, wie Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten und Dialkylcarbonaten, oder Benzylhalogeniden, wie Benzylchlorid, durch. Als Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel seien genannt: Methylchlorid, -bromid und -iodid, Ethylchlorid und -bromid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat.

40



Die anionischen Monomere (C) können entweder in Form der freien Säuren oder in partiell oder vollständig mit Basen neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Für die Neutralisation geeignete Basen sind anorganische Basen, wie Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate und Ammoniak, und organische Basen, wie Amine, insbesondere Alkoholamine. Als Beispiele seien im einzelnen aufgeführt: Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin.

Die radikalische Polymerisation der Monomere kann nach allen bekannten Methoden vorgenommen werden, wobei die Verfahren der Lösungspolymerisation und der Emulsionspolymerisation bevorzugt sind.

Vorteilhaft wird die Polymerisation in Wasser durchgeführt. Es können jedoch auch Mischungen von Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln oder polare organische Lösungsmittel allein als Reaktionsmedium verwendet werden.

Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, Etheralkohole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Dipropylenglykol, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, sowie Ketone, wie Aceton.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich sowohl thermisch als auch photochemisch (Photoinitiatoren) zerfallende und dabei Radikale bildende Verbindungen.

Unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren sind Initiatoren mit einer Zerfallstemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 90°C, bevorzugt. Beispiele für besonders bevorzugte thermische Initiatoren sind anorganische Peroxoverbindungen, wie Peroxodisulfate (Ammonium- und vorzugsweise Natriumperoxodisulfat), Peroxosulfate, Percarbonate und Wasserstoffperoxid; organische Peroxoverbindungen, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid und Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid.

## 10

Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind Benzophenon, Acetophenon, Benzoin-ether, Benzyldialkylketone und deren Derivate.

5 Die Polymerisationsinitiatoren werden je nach den Anforderungen des zu polymerisierenden Materials üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt und können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden.

10 Zur Begrenzung der Molmassen der erfindungsgemäßen Copolymere können bei der Polymerisation übliche Regler, z.B. Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Thioglycolsäure und Natriumdisulfit, zugesetzt werden. Geeignete Reglermengen liegen im allgemeinen bei 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

15 Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 10 bis 200°C, vor allem bei 50 bis 100°C.

20 Die Polymerisation wird vorzugsweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden. Sie kann jedoch auch in geschlossenem System unter dem sich entwickelnden Eigendruck vorgenommen werden.

25 Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich hervorragend zur Dispergierung von Tonmineralien. Bereits durch Zusatz kleinster Mengen der Copolymere (z.B. 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Tonmineral) können wäßrige Dispersionen von Tonmineralien stabilisiert werden.

30 Die erfindungsgemäßen Copolymere sind insbesondere als Zusatz für feste und flüssige Waschmittel geeignet. Sie zeichnen sich dabei insbesondere durch folgende vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus: Sie dispergieren Schmutzpartikel hervorragend und verhindern so während des Waschens eine Wiederablagerung des Schmutzes auf dem Gewebe. Sie beugen damit einer Vergrauung der Textilien vor. Außerdem verbessern sie die Primärwaschkraft sowohl von flüssigen als auch von festen Waschmitteln. Dies gilt besonders für partikuläre Anschmutzungen, aber auch hydrophobe,  
35 öl- und fetthaltige Gewebeanschmutzungen werden leichter entfernt. Insbesondere erdartige Anschmutzungen lassen sich durch Zusatz der erfindungsgemäßen Copolymere leichter entfernen. Zudem lassen sie sich problemlos in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten. Dabei ist hervorzuheben, daß Stabilität und Homogenität der Flüssigwaschmittel durch die erfindungsgemäßen Copolymere nicht  
40 beeinträchtigt werden. Unerwünschte Phasenbildungen und Ausfällungen werden auch bei längerer Lagerung nicht beobachtet.

## Beispiele

## I. Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren

- 5 Die im folgenden angegebenen mittleren Molekulargewichte  $M_w$  wurden nach der Methode der Größenausschlußchromatographie mit engverteilter linearer Polymaltotriose sowie Maltose als Eichstandard bestimmt.

## Copolymer 1

10

In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichtern wurden 246,5 g Wasser vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 568,8 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 1), 34,7 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung von 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat (Zulauf 2), eine Mischung aus 15 g Mercaptoethanol und 50 g Wasser (Zulauf 3) und eine Initiator Mischung aus 6,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 4) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1, 2 und 3 in 3 h, Zulauf 4 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiator Mischung aus 1,5 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 80°C wurden 2,75 g 30 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugegeben und weitere 30 min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert.

25

Es wurde eine schwach gelbliche, klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30,4 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,6 erhalten. Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des Polymers betrug 4 600.

## 30 Copolymer 2

In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichtern wurden 239,0 g Wasser vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 51,5 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure-Natriumsalz (Zulauf 1), 109,9 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung von 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat (Zulauf 2), 449,6 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 3); eine Mischung aus 9 g Mercaptoethanol und 50 g Wasser (Zulauf 4) und eine Initiator Mischung aus 6,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 5) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1, 2, 3 und 4 in 3 h, Zulauf 5 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C

## 12

gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiator Mischung aus 1,5 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 80°C wurden 1,65 g 30 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugegeben und weitere 30 min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtrieren wurden dem Filtrat 3,6 g einer 10 gew.-%igen Natronlauge zugesetzt.

Es wurde eine schwach gelbliche, klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30,7 Gew.-% und einem pH-Wert von 6,5 erhalten. Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des Polymers betrug 6 100.

## Copolymer 3

In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichtern wurden 243,7 g Wasser vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden eine Mischung aus 20,7 g Methacrylsäure und 40 g Wasser (Zulauf 1), 64,7 g einer 60 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Diallyldimethylammoniumchlorid (Zulauf 2), 480,9 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 3), eine Mischung aus 9 g Mercaptoethanol und 50 g Wasser (Zulauf 4) und eine Initiator Mischung aus 6,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 5) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1, 2, 3 und 4 in 3 h, Zulauf 5 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiator Mischung aus 1,5 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 80°C wurden 1,65 g 30 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugegeben und weitere 30 min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtrieren wurden dem Filtrat 75 g einer 10 gew.-%igen Natronlauge zugesetzt.

Es wurde eine schwach gelbliche, klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 28,8 Gew.-% und einem pH-Wert von 6,5 erhalten. Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des Polymers betrug 9 800.

## Copolymer 4

In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichtern wurden 197,0 g Wasser vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 417,9 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 1), 92,1 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (Zulauf 2), eine Mischung aus 13 g Mercaptoethanol und 50 g Wasser (Zulauf 3) und eine Initiatormi-

## 13

- 5 schung aus 5,1 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 4) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1, 2 und 3 in 3 h, Zulauf 4 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiatormischung aus 1,3 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 80°C wurden 1,95 g 30 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugegeben und weitere 30 min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert.
- 10 Es wurde eine schwach gelbliche, klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 32,7 Gew.-% und einem pH-Wert von 5,6 erhalten. Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des Polymers betrug 5 000.

## Copolymer 5

- 15 In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichtern wurden 250,1 g Wasser vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurden 51,5 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-Natriumsalz (Zulauf 1), 54,0 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (Zulauf 2), 20 489,8 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Methylpolyethylenglykolmethacrylat ( $M_n$  1000) (Zulauf 3), eine Mischung aus 9 g Mercaptoethanol und 50 g Wasser (Zulauf 4) und eine Initiatormischung aus 6,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 80 g Wasser (Zulauf 5) kontinuierlich zugetropft (Zulauf 1, 2, 3 und 4 in 3 h, Zulauf 25 5 in 4 h). Nach beendeter Initiatorzugabe wurde noch 1 h bei 80°C gerührt, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals eine Initiatormischung aus 1,5 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 20 g Wasser in einer Portion zugegeben. Nach weiterem zweistündigen Rühren bei 80°C wurden 1,65 g 30 gew.-%iges Wasserstoffperoxid zugegeben und weitere 30 min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtrieren wurden dem Filtrat 0,8 g einer 10 gew.-%igen Natronlauge zuge- 30 setzt.

- Es wurde eine schwach gelbliche, klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30,2 Gew.-% und einem pH-Wert von 6,5 erhalten. Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  35 des Polymers betrug 6 500.

## II. Anwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Waschmitteln

- 40 Primär- und Sekundärwaschwirkung der erfindungsgemäßen Copolymere wurden bestimmt.

Für die Waschversuche wurde eine feste Waschmittelformulierung auf Zeolithbasis (WM 1), eine feste Waschmittelformulierung auf Phosphatbasis (WM 3) sowie eine flüssige Waschmittelformulierung (WM 2) verwendet, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 wiedergegeben ist. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

5

Tabelle 1

	WM 1	WM 2	WM 3
Inhaltsstoffe	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
lineares Alkylbenzolsulfonat	5,0		20,0
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfat		26,7	
C <sub>12</sub> -Fettalkoholsulfat x 2 EO		7,1	
C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -Oxoalkohol x 7 EO	5,0		
C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 7 EO		6,0	
Seife	1,4		
Kokosfettsäure		5,0	
Kaliumhydroxid		1,4	
Natriumcitrat x 2 H <sub>2</sub> O		2,1	
Zeolith A	30,0		
Pentanatriumtriphosphat			20,0
Natriumcarbonat	12,0		10,0
Natriummetasilikat x 5 H <sub>2</sub> O	3,6		4,5
Dinatriumtetraborat		2,2	
Natriumperboratmonohydrat	20,0		
Tetraacetylenhydriamin	6,0		
Methylpropylglykol		10	
Natriumsulfat	7,0		25,0
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100

10 Tabelle 2

Waschbedingungen	
Gerät	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschflotte	250 ml
Waschdauer	30 min bei 40°C (WM 1 und 2) 20 min bei 25°C (WM 3)
Waschmitteldosierung	4,0 g/l (WM 1 und 2) 2,0 g/l (WM 3)
Wasserhärte	3 mmol/l Ca : Mg : HCO <sub>3</sub> 4 : 1 : 8 (WM 1 und 2)

## 15

	1 mmol/l Ca : Mg : HCO <sub>3</sub> 4 : 1 : 8 (WM 3)
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Waschcyclen	1
Copolymerzugabe	2,5 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige WM
Prüfgewebe	5,0 g Baumwollgewebe 221 (gebleicht, Flächengewicht 132 g/m <sup>2</sup> ) 5,0 g Mischgewebe 768 (65:35 PES:BW, gebleicht, Flächengewicht 155 g/m <sup>2</sup> )
Schmutzgewebe	10 g Baumwollgewebe 290 (Körperware, gebleicht, Flächengewicht 193 g/m <sup>2</sup> ), angeschmutzt mit einer 1:1:1-Mischung aus 3 Tonsorten (Na/Al-Silikatanteil des Schmutzgewebes 4,53 Gew.-%; Ausgangsremission 17,3%)
Tonsorten	Niederahrer rotbrennender Ton 178/RI Hessischer braunbrennender Manganton 262 Gelbbrennender Ton 158/G alle Fa. Jäger KG, Hilgert, Deutschland

- Zur Ermittlung der Primärwaschwirkung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes vor und nach dem Waschen mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher der Remissionswert ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## 10 Tabelle 3

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 290
		Remission in %
ungewaschen		17,3
WM 1	ohne	22,1
WM 1	Copolymer 1	24,1
WM 1	Copolymer 2	23,8
WM 1	Copolymer 3	25,6
WM 1	Copolymer 4	25,0
WM 1	Copolymer 5	24,9
WM 2	ohne	21,5
WM 2	Copolymer 1	23,1
WM 2	Copolymer 2	23,3

WM 2	Copolymer 3	24,1
WM 2	Copolymer 4	23,6
WM 2	Copolymer 5	23,8
WM 3	ohne	18,1
WM 3	Copolymer 1	20,0
WM 3	Copolymer 2	19,7
WM 3	Copolymer 3	20,4
WM 3	Copolymer 4	19,7
WM 3	Copolymer 5	19,6

- 5 Zur Ermittlung der Sekundärwaschwirkung wurde die Vergrauung der weißen Prüfge-  
webe durch Weißgradbestimmung vor und nach der Wäsche mit einem Photometer  
der Fa. Datacolor (Elrepho 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Je höher der  
Abfall im Weißgrad ist, desto stärker ist die Vergrauung des Gewebes und umgekehrt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

10 Tabelle 4

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768
		Remission in %	Remission in %
ungewaschen		83,2	84,9
WM 1	ohne	51,3	57,4
WM 1	Copolymer 1	55,6	60,0
WM 1	Copolymer 2	54,8	59,5
WM 1	Copolymer 3	56,78	60,8
WM 1	Copolymer 4	55,9	59,4
WM 1	Copolymer 5	54,5	58,9
WM 2	ohne	42,6	54,6
WM 2	Copolymer 1	48,3	58,3
WM 2	Copolymer 2	47,5	57,0
WM 2	Copolymer 3	49,4	58,3
WM 2	Copolymer 4	48,4	57,7
WM 2	Copolymer 5	47,4	57,7

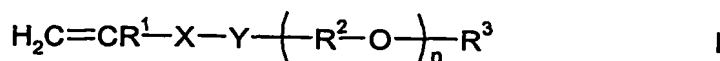


WM 3	ohne	52,9	54,6
WM 3	Copolymer 1	59,2	59,7
WM 3	Copolymer 2	58,2	59,1
WM 3	Copolymer 3	60,3	58,9
WM 3	Copolymer 4	58,0	55,7
WM 3	Copolymer 5	59,0	59,0

## Patentansprüche

## 1. Copolymere, die

- 5 (A) 60 bis 99 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Polyalkylenoxidmonomers der allgemeinen Formel I



10 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X -CH<sub>2</sub>- oder -CO-, wenn Y für -O- steht;

-CO-, wenn Y für -NH- steht;

Y -O- oder -NH-;

15

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, die blockweise oder statistisch angeordnet sein können;

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

20

n eine ganze Zahl von 3 bis 50,

- (B) 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines quaternisierten stickstoffhaltigen monoethylenisch ungesättigten Monomers,

25

- (C) 0 bis 39 Gew.-% anionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere und

- (D) 0 bis 30 Gew.-% anderer nichtionischer monoethylenisch ungesättigter Monomere

30

einpolymerisiert enthalten und ein mittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 2 000 bis 100 000 aufweisen.

2. Copolymere nach Anspruch 1, die als Monomer (A) mindestens ein Monomer der Formel I einpolymerisiert enthalten, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

35

X -CO- oder -CH<sub>2</sub>;

Y -O-;

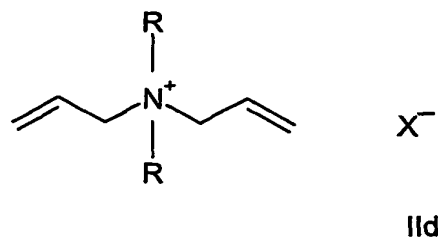
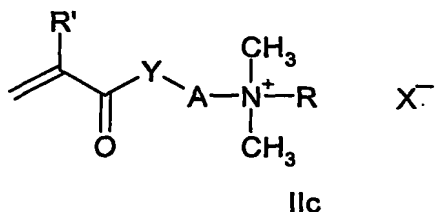
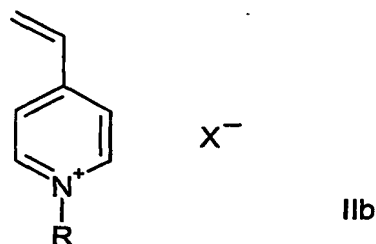
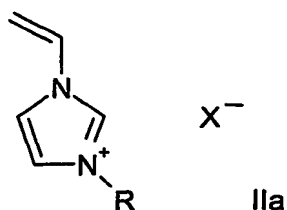
40

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl;

R<sup>2</sup> Ethylen, Propylen oder Mischungen davon;

$R^3$  Methyl;  
 $n$  eine ganze Zahl von 5 bis 30.

3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, die als Monomer (B) mindestens eines der  
 5 Monomere der allgemeinen Formel IIa bis II d



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

$R$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Benzyl;

$R'$  Wasserstoff oder Methyl;

$Y$  -O- oder -NH-;

$A$   $C_1$ - $C_6$ -Alkylen;

15

$X^-$  Halogenid,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfat,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonat und  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonat,

einpolymerisiert enthalten.

4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, die 60 bis 98 Gew.-% Monomer (A),  
 20 1 bis 39 Gew.-% Monomer (B) und 1 bis 39 Gew.-% Monomer (C) einpolymeri-  
 siert enthalten.

5. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen das Gewichtsverhältnis  
 25 von (A) zu (B)  $\geq 2 : 1$  und für den Fall, daß die Copolymere ein Monomer (C)  
 einpolymerisiert enthalten, auch das Gewichtsverhältnis (A) zu (C)  $\geq 2 : 1$  be-  
 trägt.

6. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Dispergiermit-  
 tel für Tonmineralien.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013020

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/26 C08F216/14 C11D1/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 645 476 B1 (MORSCHHAEUSER ROMAN ET AL) 11 November 2003 (2003-11-11) claims 1,70 column 3, lines 36-59 column 4, lines 1-4 column 4, lines 9-15	1-5
X	WO 00/39176 A (THE B.F. GOODRICH COMPANY; GALLEGUILLOS, RAMIRO; BUDREVICH, JODI, A; C) 6 July 2000 (2000-07-06) cited in the application claims 1,15 page 18, lines 13-15	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2005

Date of mailing of the international search report

16/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013020

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6645476	B1	11-11-2003	DE 10029462 A1 BR 0002793 A EP 1069142 A1 JP 2001081148 A	03-01-2002 13-03-2001 17-01-2001 27-03-2001
WO 0039176	A	06-07-2000	US 6361768 B1 AU 2383500 A BR 9916721 A CA 2356692 A1 CN 1334830 A EP 1147138 A1 JP 2002533537 T WO 0039176 A1	26-03-2002 31-07-2000 13-11-2001 06-07-2000 06-02-2002 24-10-2001 08-10-2002 06-07-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013020

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/26 C08F216/14 C11D1/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 645 476 B1 (MORSCHHAEUSER ROMAN ET AL) 11. November 2003 (2003-11-11) Ansprüche 1,70 Spalte 3, Zeilen 36-59 Spalte 4, Zeilen 1-4 Spalte 4, Zeilen 9-15	1-5
X	WO 00/39176 A (THE B.F. GOODRICH COMPANY; GALLEGUILLOS, RAMIRO; BUDREVICH, JODI, A; C) 6. Juli 2000 (2000-07-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,15 Seite 18, Zeilen 13-15	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Simmerl, R

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6645476	B1	11-11-2003	DE 10029462 A1 03-01-2002
			BR 0002793 A 13-03-2001
			EP 1069142 A1 17-01-2001
			JP 2001081148 A 27-03-2001
WO 0039176	A	06-07-2000	US 6361768 B1 26-03-2002
			AU 2383500 A 31-07-2000
			BR 9916721 A 13-11-2001
			CA 2356692 A1 06-07-2000
			CN 1334830 A 06-02-2002
			EP 1147138 A1 24-10-2001
			JP 2002533537 T 08-10-2002
			WO 0039176 A1 06-07-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**